

15/6, 672

(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Dezember 2003 (11.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/102115 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: **C10G 45/58**, 73/44 (74) Anwälte: MÜLLER, Enno usw.; Rieder & Partner, Corneliusstrasse 45, 42329 Wuppertal (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05236 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 19. Mai 2003 (19.05.2003) (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: PCT/EP02/05970 31. Mai 2002 (31.05.2002) EP (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SASOL WAX GMBH [DE/DE]; Worthdamm 13-27, 20457 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHULZE-TRAUTMANN, Helmuth [DE/DE]; Appuhnstr. 18, 22609 Hamburg (DE). MATTHÄI, Michael [DE/DE]; Matthias-Claudius-Strasse 57, 24558 Henstedt-Ulzburg (DE). BUTZ, Thorsten [DE/DE]; Hohenwischer Str. 145, 21129 Hamburg (DE). HILDEBRAND, Günter [DE/DE]; Breitscheidstrasse 12, 06729 Rehmsdorf (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zwei-Buchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MICROCRYSTALLINE PARAFFIN, METHOD FOR PRODUCING MICROCRYSTALLINE PARAFFINS, AND USE OF THE MICROCRYSTALLINE PARAFFINS

A1 (54) Bezeichnung: MIKROKRISTALLINES PARAFFIN, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MIKROKRISTALLINEN PARAFFINEN UND VERWENDUNG DER MIKROKRISTALLINEN PARAFFINE

(57) Abstract: The invention relates to a novel, fully synthetic microcrystalline paraffin, which can be obtained easily and with high yields by the catalytic hydroisomerization of FT paraffins having 20 to 105 carbon atoms. They are pasty to solid at room temperature and have a higher proportion of iso-paraffins than n-paraffins. They do not contain any aromatic compounds. Therefore, they are suited, in particular, for pharmaceutical and cosmetic applications as well as for the foodstuff industry.

WO 03/102115 (57) Zusammenfassung: Es wird ein neues, vollsynthetisches, mikrokristallines Paraffin beschrieben, das durch katalytische Hydroisomerisierung von FT-Paraffinen mit 20 bis 105 Kohlenstoffatomen auf einfache Weise und mit hohen Ausbeuten erhalten werden kann. Sie sind bei Raumtemperatur pastös bis fest und haben einen höheren Anteil an isoParaffine als an n-Paraffinen. Sie enthalten keine Aromaten. Daher eignen sie sich insbesondere für pharmazeutische und kosmetische Anwendungen sowie in der Lebensmittelindustrie.

MIKROKRISTALLINES PARAFFIN, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MIKROKRISTALLINEN PARAFFINEN UND VERWENDUNG DER MIKROKRISTALLINEN PARAFFINE

Die Erfindung betrifft ein mikrokristallines Paraffin, seine Herstellung und
5 seine Verwendung.

Herkömmliches, aus Erdöl gewonnenes mikrokristallines Paraffin (auch als
Mikrowachs bekannt) besteht aus einem Gemisch gesättigter, bei Raumtempe-
ratur fester Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlängenverteilung von C₂₅ bis
10 C₈₀. Die mikrokristallinen Paraffine enthalten neben n-Alkanen vielfach ver-
zweigte iso-Alkane und alkylsubstituierte Zykloalkane (Naphthene) sowie -
wenn auch in der Regel geringe - Anteile an Aromaten. Der Gehalt an iso-
Alkanen und an Naphthenen bewegt sich zwischen 40 und 70 % bestimmt nach
EWF-Standard Test Method for Analysis of Hydrocarbonwax by Gaschroma-
15 tography. Die mengenmäßige Dominanz der iso-Alkane (und der Naphthene)
bedingt ihre mikrokristalline Struktur.

Der Erstarrungsbereich liegt zwischen 50 und 100 °C nach DIN ISO 2207. Die
Nadelpenetration weist Werte zwischen 2×10^{-1} und 160×10^{-1} mm nach
20 DIN 51579 auf. Der Erstarrungspunkt und die Nadelpenetration werden ver-
wendet um unter den mikrokristallinen Paraffinen zu unterscheiden zwischen
plastischen und harten mikrokristallinen Paraffinen. Weichplastische mikrokri-
stalline Paraffine (sogenannte Petrolate) sind zügig mit stark ausgeprägtem
Klebevermögen, und sie weisen Erstarrungspunkte von 65 bis 70° C und Pene-
25 trationswerte von 45 bis 160×10^{-1} mm auf. Die Ölgehalte liegen zwischen 1
und 15 %. Plastische mikrokristalline Paraffine sind leicht formbar und knetbar
und haben Erstarrungspunkte zwischen 65 und 80 °C und Penetrationswerte
von 10 bis 30×10^{-1} mm. Die Ölgehalte können bis zu 5 % betragen. Die harten
mikrokristallinen Paraffinen sind zähhart und schwachklebend mit Erstar-

rungspunkten von 80 bis 95 ° C und Penetrationswerten 2 bis 15×10^{-1} mm. Die Ölgehalte betragen maximal 2 % (siehe Ullmanns Enzyklopädia of Industrial Chemistry, VCH-Verlagsgesellschaft 1996).

5 Mikrokristalline Paraffine besitzen eine hohe Molmasse und damit hohe Siedepunkte. Sie werden bislang aus den Rückständen der Vakuum-Destillation von Erdöl sowie aus Ausscheidungen des Erdöls bei seiner Lagerung (bottom residue, Rückstandswachs) gewonnen, und zwar in technologisch sehr aufwändigen und kostenintensiven Verfahren mit mehreren Stufen, zum Beispiel Entasphaltierung, Lösungsmittlextraktion, Entparaffinierung, Entölung und Raffination. Die entölte mikrokristallinen Paraffine enthalten als Verunreinigung Schefel-, Stickstoff- und Sauerstoff-Verbindungen. Sie sind demzufolge nicht ganz geruchlos und weisen eine dunkelgelbe bis dunkelbraune Farbe auf. Die deshalb erforderliche Raffination erfolgt in Abhängigkeit von der späteren

10 15 Verwendung durch Bleichung (technische Anwendungen) oder durch Hydroraffination (Anwendungen in der Lebensmittel- sowie Pharma-Industrie).

Mikrokristalline Paraffine werden überwiegend als Mischungskomponente in Paraffin- bzw. Wachsmischungen eingesetzt. Der Einsatz erfolgt aber meist in

20 Bereichen bis 5 %. Dabei sollen vor allem Härte und Schmelzpunkt dieser Mischungen erhöht sowie Flexibilität und Ölbindigkeit verbessert werden. Typische Anwendungen sind zum Beispiel die Herstellung von Wachsen zum Imprägnieren, Beschichten und Kaschieren für die Verpackungs- und Textilindustrie, von Heißsiegel- und Schmelzklebstoffen sowie von pharmazeutischen

25 und kosmetischen Produkten, einschließlich Kaugummi. Weiterhin werden sie bei Verguss- und Kabel-Massen sowie allgemein bei Kunststoffen verwendet aber auch in der Kerzen-, Gummi- und Reifenindustrie sowie in Pflege-, Gleitschutz- und Korrosionsschutz-Mitteln.

Aus der WO01/74971 ist es bekannt, ein Fischer-Tropsch-Produkt mit breitem Siedebereich, das auch Flüssigproduktanteile enthält, schonend zu isomerisieren und aus dem flüssigen Hydroisomerisat ein Wachs durch Abdestillieren der leichteren Anteile zu gewinnen. Die Hydriertemperatur wird mit einer Spanne

5 von 204 bis 343 (jedoch Beispiel: 348)°C angegeben, wobei der untere, schon gar nicht durch Beispiele unterlegte Temperaturbereich, hinsichtlich der Ausführbarkeit fraglich erscheint. Mit dem so gewonnenen Wachs werden die hochsiedenden Anteile des Ausgangsprodukts geblendet. Als Katalysator ist typischerweise ein Kobalt-Molybden-Katalysator auf Alumo-Selikat genannt. Als

10 geeignete Zeolithe werden Zeolith Y oder ultrastabiler Zeolith Y genannt. Unvorteilhaft erscheint bei diesem Vorschlag, dass man einen zusätzlichen Verfahrensschritt, Destillation, anwenden muss, der die Herstellung des weichen mikrokristallinen Wachses verteuert.

15 Aus der DE 69 418 388 T2 ist eine Hydroisomerisierung von bei Raumtemperatur festen n-Paraffinen mit mehr als 15 C-Atomen unter Verwendung eines Katalysators auf der Basis eines Metalls der Gruppe VIII, insbesondere Platin, und einem mit Beta-Zeolith strukturgleichen Bor-Silikat zu flüssigen Produkten beschrieben, die zur Herstellung von Schmierölen geeignet sind.

20 In der DE 695 15 959 T2 wird die Hydroisomerisierung von wachshaltigen Einsatzmaterialien zu flüssigen Produkten beschrieben, die sich zur Herstellung von Schmierölen eignen. Dabei wird eine Temperatur von 270° bis 360°C und ein Druck von 500 bis 1.500 psi bzw. von 3,44 MPa bis 10,36 MPa angewendet.

25 Der Wasserstoff wird dem Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 1.000 bis 10.000 SCF/bbl zugeführt und das Wachs mit 0,1 bis 10 LHSV. Der Katalysator basiert auf einer Metall-Komponente auf porösem, hitzebeständigem Metalloxid-Träger, insbesondere auf 0,1 bis 5 Gew.-% an Platin auf Aluminiumoxid oder Zeolithen, wie z.B. Offretit, Zeolith X, Zeolith Y, ZSM -5, ZSM-2 usw.

Das zu isomerisierende Einsatzmaterial kann jedes Wachs oder wachshaltige Material sein, wie zum Beispiel Paraffin-Gatsche (slack waxes) oder Fischer-Tropsch-Wachs. Das Isomerisierungsprodukt ist flüssig und Ausgangsprodukt für die Herstellung von Schmierölkomponenten.

5

Demgegenüber beschäftigt sich die Erfindung mit der Aufgabe ein neuartiges mikrokristallines Paraffin, ein Verfahren zu seiner Herstellung und eine Verwendung dieses mikrokristallinen Paraffins anzugeben.

10 Diese Aufgabe ist zunächst und im Wesentlichen beim Gegenstand des Anspruches 1 (Produkt) bzw. des Anspruches 5 (Verfahren) bzw. des Anspruches 10 (Verwendung) gelöst. Hierbei ist darauf abgestellt, dass das mikrokristalline Paraffin, herstellbar durch katalytische Hydroisomerisierung bei Temperaturen oberhalb von 200 °C, bevorzugte 220 bis 270°C, aus Fischer-Tropsch-Synthese 15 enthaltenen Paraffinen (FT-Paraffinen) mit einer C-Kettenlängenverteilung im Bereich von C₂₀ bis C₁₀₅ gegeben ist. Gegenüber den natürlichen Mikrowachsen ist ein solches mikrokristallines Paraffin frei von Naphthenen und Aromaten. Trotz Isomerisierung eine Kristallinität erhalten geblieben. Eine kontinuierliche Herstellung mit definierten Eigenschaften ist ermöglicht. Die Herstellung ist 20 sogar in einem Verfahrensschritt möglich. Es ist ein als Mikrowachs zu bezeichnendes Produkt im niedrigen und hohen Erstarrungspunktbereich bereitgestellt. Eine kontinuierliche oder diskontinuierliche katalytische Hydroisomerisierung von T-Paraffinen kann durchgeführt werden. Hinsichtlich FT-Paraffinen als solchen ist insbesondere auf die Ausführungen von A. Kühnle in 25 Fette. Seifen. Anstrichmittel, 84. Jahrgang, Seiten 156 ff. "Fischer-Tropsch-Wachse Synthese, Struktur, Eigenschaften und Anwendungen" zu verweisen. Kurzgefasst handelt es sich bei den FT-Paraffinen um Paraffine, die nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren auf bekanntem Wege aus Synthesegas (CO und H2) in Gegenwart eines Katalysators bei erhöhter Temperatur hergestellt wurden.

Sie stellen die am höchsten siedende Fraktion des Kohlenwasserstoff-Gemisches dar. Es entstehen dabei im Wesentlichen langkettige, wenig verzweigte Alkane, die frei von Naphthenen und Aromaten sowie von Sauerstoff- und Schwefel-Verbindungen sind.

5

Solche FT-Paraffine mit einem hohen Anteil an n-Paraffinen und einer C-Kettenlänge im Bereich von C_{20} bis C_{105} werden nach dem hier beschriebenen Verfahren zu hochschmelzenden, mikrokristallinen Paraffinen mit einem hohen Anteil an iso-Paraffinen umgewandelt.

10

Das mikrokristalline Paraffin ist gemäß dem Verfahrens-Aspekt der Erfindung durch katalytische Isomerisierung wie folgt herstellbar:

A. Einsatz von FT-Paraffin als Ausgangsmaterial

15

- a) mit einer C-Kettenlänge im Bereich von C_{20} bis C_{105} ,
- b) vorzugsweise mit einem Erstarrungspunkt im Bereich von 70 bis 105°C, insbesondere ca. 70, 80, 95 oder 105 °C nach DIN ISO 2207,
- c) einer Penetration bei 25° C von 1 bis 15;
- d) einem Verhältnis von iso- zu n-Alkanen von 1 : 5 bis 1 : 11

20

B. Verwendung eines Katalysators, vorzugsweise in Form von Extrudaten, Kugeln, Tabletten, Granulaten oder Pulvern, zweckmäßigerweise auf der Basis von

25

- a) 0,1 bis 2,0, insbesondere 0,4 bis 1,0 MA.-%, bezogen auf den bei 800°C gebrannten Katalysator, an hydrierendem Metall der achten Nebengruppe, insbesondere Platin, sowie
- b) eines Trägermaterials aus einem Zeolithen vom Typ Beta bis 60 bis 95 Masse %, bezogen auf die bei 800°C gebrannte Kombination aller Komponenten,

C. Anwendung einer Prozess-Temperatur von mehr als 200, insbesondere von 220 bis 270°C,

5 D. Anwendung eines Drucks von 0,5 bis 20,0, vorzugsweise 2 bis 18, insbesondere von ca. 3 bis 8 MPa in Gegenwart von Wasserstoff und einem Verhältnis von Wasserstoff zu FT-Paraffin von 100 : 1 bis 2000 : 1, insbesondere etwa 250 : 1 bis 600 : 1 Nm³ / m³.

10 E. Einer Katalysatorbelastung mit FT-Paraffin im Bereich von 0,1 bis 2,0, insbesondere mit 0,2 bis 0,8 v/v . h (Volumen FT-Paraffin pro Volumen des Katalysators innerhalb einer Stunde).

In der Regel füllt der Katalysator das Reaktorvolumen praktisch vollständig aus, so dass anstelle Katalysator-Volumen auch von Reaktorvolumen gesprochen werden kann.

Die Ausbeute an den jeweils festen Hydroisomerisaten liegt bei > 90%, in vielen Fällen zwischen 90 und 96 MA-%, bezogen auf das jeweils eingesetzte FT-Paraffin. Die erhaltenen Hydroisomerivate enthalten in Bezug auf niedrig schmelzende Alkane noch Alkane in C-Kettenlängenbereich <= C₂₂ bis zu 5 % (in der Regel 2 bis 3 %). Diese Alkane können problemlos durch Strippen mit Wasserdampf unter Vakuum abgetrennt werden.

25 Es wird ein Katalysator eingesetzt, der festes Fischer-Tropsch--Paraffin in einem einzigen Verfahrensschritt selektiv zu mikrokristallinen Paraffinen umwandeln kann.

Der Katalysator weist eine Kombination von

- 60 bis 95 Masse-% Zeolith vom Typ Beta, bezogen auf die bei 800°C ge-
glühte Kombination aller Komponenten,

5 - 5 bis 39,8 Masse-% eines oberflächenreichen gamma-Aluminiumoxids,
berechnet als Al₂O₃ und bezogen auf die bei 800° gebrühte Kombination
aller Komponenten,

10 - und ein oder mehrere Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems
der Elemente (PSE), insbesondere Platin, in Mengen von 0,2 bis 2,0 Mas-
se-%, bezogen auf die bei 800°C gebrühte Kombination aller Komponen-
ten,

15 auf, vorzugsweise besteht er aus dieser, wobei das eine Metall oder die mehre-
ren Metalle der 8. Nebengruppe des PSE, insbesondere Platin, mit dem Alumi-
niumoxid verbunden ist.

20 Eine bevorzugte Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von mikrokri-
stallinen Paraffinen aus Fischer-Tropsch-Paraffinen, insbesondere mit C-Zahlen
von etwa 20 bis 105, umfasst

25 - 75 bis 90 Masse-% Zeolith vom Typ Beta, bezogen auf die bei 800°C ge-
glühte Kombination aller Komponenten,

 - 10 bis 25 Masse-% eines oberflächenreichen gamma-Aluminiumoxids, be-
rechnet als Al₂O₃, und bezogen auf die bei 800° gebrühte Kombination al-
ler Komponenten,

und ein oder mehrere Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (PSE), insbesondere Platin in Mengen von 0,4 bis 1,0 Masse-%, bezogen auf die bei 800°C geglühte Kombination aller Komponenten,

5

wobei das eine oder die mehreren Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems des PSE, insbesondere Platin, mit dem Aluminiumoxid verbunden ist. Der Katalysator besteht bevorzugt aus diesen vorgenannten Komponenten in den vorgenannten Masse-Verhältnissen.

10

Das oberflächenreiche gamma-Aluminiumoxid hat eine spezifische Oberfläche von 15-350 m²/g, bezogen auf γ -Al₂O₃.

15

Die bei 800°C geglühte Kombination aller Katalysator-Komponenten ist wasser- und ammoniumfrei.

20

Der Katalysator wird bevorzugt hergestellt, indem 60 bis 95 Masse-%, insbesondere 75 bis 90 Masse-%, bezogen auf die bei 800°C geglühte Kombination aller Komponenten, vorzugsweisees pulverförmiger, Zeolith vom Typ Beta (BEA-type nach W.M. einer, H.H Olson & Ch. Bärlocher: *Atlas of zeolite structure types*, Fourth ed., elsevier London, Boston, Singapore, Sidney, Toronto, Wellington 1996)

- mit einem SiO₂:Al₂O₃-Molverhältnis von 19, 3:1 bis 100:1

25

- und einem Restalkaligehalt von max. 0,05 Masse-% (bezogen auf bei 800°C kalzinierten Zeolith)

mit 5 bis 39,8 Masse-%, insbesondere 10 bis 25 Masse-%, bezogen auf die bei 800°C gebrühte Kombination aller Komponenten eines, vorzugsweise pulverförmigen, gamma-Aluminiumoxidvorläufers, insbesondere einem Aluminiumhydroxid, vorzugsweise Böhmit oder Pseudoböhmit, vermischt wird, die Mischung unter Zugabe von Wasser und Säure als Peptisationsmittel verketet, extrudiert, bei Temperaturen von 80°C bis 200°C, insbesondere 100°C bis 200°C gebrüht wird, und die erhaltenen Formlinge mit einer Verbindung eines Metalls oder mehrerer Metalle der 8. Nebengruppe des PSE, insbesondere Platin, in der das Edelmetall in anionischer Form enthalten ist, imprägniert und anschließend an der Luft thermisch nachbehandelt, insbesondere getrocknet und gebrüht, werden, so dass 0,2 bis 2 Masse-% Edelmetall, bezogen auf die bei 800°C gebrühte Kombination, enthalten sind, und das oder die Metalle der 8. Nebengruppe des PSE, insbesondere Platin, mittels durchströmenden Wasserstoff bei erhöhter Temperatur zum Metall reduziert wird.

15

Auf diese Weise werden Katalysatorformlinge erhalten, die in einem heterogenen Verfahren angewendet werden können, wobei der Katalysator bevorzugt als Festbett eingesetzt wird, und das verflüssigte Wachs zusammen mit Wasserstoff bei Temperaturen zwischen bevorzugt 200 und 270°C in trickle phase darüber geleitet wird. Diese Katalysatorkombination erreicht eine so hohe Aktivität bei der Isomerisierung, dass man ein bei normaler Umgebungstemperatur festes Fischer-Tropsch-Paraffin direkt einsetzen kann und ein mikrokristallines Wachs in einem einzigen Schritt erhält. Die Eigenschaften des mikrokristallinen Wachs kann sogar im begrenzten Ausmaß durch Wahl geeigneter Reaktionsparameter variiert werden.

Beta-Zeolith ist ein kommerziell verfügbares Produkt. Er wird bevorzugt als kristallines Alumosilikat-Pulver in einer Zusammensetzung $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}]$ mit $n < 7$ erfindungsgemäß eingesetzt. Anstelle des Aluminiums können auch

Bor oder Gallium isomorph in die räumliche Silikatstruktur eintreten. Infolge seines hohen Gehalts an SiO₂ kann man ihn auch saurem Millieu aussetzen, ohne dass er seine kristalline Struktur verliert, wobei ein Teil der Aluminium-tetraeder aus dem kristallinen Gitter entfernt werden können. Der Beta Zeolith 5 wird vorzugsweise als feines Pulver mit einer Teilchengröße von insbesondere 0,5 bis etwa 200 µm, gemessen durch Laser-Partikelgrößenanalysator, eingesetzt. Der Zeolith verfügt über Poren mit Durchmessern von etwa 0,5 bis 0,8 nm. Die strukturellen 12--Ring-Öffnungen haben eine Weite von 0,55 nm in [001]-Richtung und einer Weite von 0,64 beziehungsweise 0,76 nm in [100]- 10 Richtung des Kristallgitters. Infolge dieser Ausdehnung der Öffnungen sind die langen, normalkettigen Paraffine offensichtlich in der Lage, wenigstens zum Teil in die innere Struktur des Zeoliths mit seinen aziden Zentren einzutreten.

Damit der Katalysator zur Isomerisierung besonders befähigt wird, können 15 auch nach der Synthese noch vorhandene Alkalikationen möglichst quantitativ durch Protonen ausgetauscht werden. Der Austausch der Alkalikationen durch Protonen wird nach an sich bekannten Verfahren durchgeführt, zum Beispiel durch Austausch mit wasserlöslichen Ammoniumsalzen und anschließender Kalzination bei 500°C. Die Einführung von Protonen kann auch direkt mit verdünnten Säuren ausgeführt werden. Nach dem Kalzinieren liegen die Zeolithe 20 in der für Karboniumionenreaktionen aktiven Brönstedt- bzw. beziehungsweise Lewis-Säuren-Form (azide Zentren) vor.

Bei der Herstellung des Katalysators wird der Zeolith in bevorzugter Ausführung 25 insbesondere als Pulver mit einem γ-Aluminiumoxid A100H, das gleichzeitig als Binder für den Zeolith und als Träger für eine Hydriermetallkomponente dient, beziehungsweise enthält diese in wesentlichen Anteilen. Beide Pulver werden miteinander vereinigt, und gleichzeitig oder danach werden verdünnte Säure, zum Beispiel Mineralsäure vorzugsweise Salpetersäure, oder or-

ganische Säure, wie Ameisen- oder Essigsäure, als Peötisationsmittel und soviel Wasser zugegeben, dass bei der intensiven Bearbeitung der Masse durch Kneten eine formungsfähige, plastifizierte Masse entsteht. Zur Steigerung der Plastizität werden in bevorzugter Ausführung Plastifiziermittel, insbesondere organische Hilfsstoffe, z.B. wasserlöslicher Celluloseether, in geringen Mengen bis etwa 5 Masse-%, bezogen auf die Pulversubstanzen, zugesetzt. Diese Masse wird zum Beispiel mittels einer Schneckenstrangpresse durch Düsen extrudiert, durch die Formlinge in Strangform mit einem wahlweisen Durchmesser und Profil entstehen. Die Extrudate werden anschließend bei Temperaturen von 5 80°C bis 200°C, insbesondere 100°C bis 200°C, getrocknet, gegebenenfalls noch auf eine bestimmte Länge gebrochen, und in einem weiteren Schritt thermisch bei Temperaturen von etwa 400°C bis 600°C behandelt, insbesondere kalziniert, so dass alle oder im Wesentlichen alle organischen Anteile, Wasser und gegebenenfalls vorhandene Nitrat- und Ammoniummionen aus den Formlingen 10 15 entweichen.

Der Aluminiumoxidvorläufer geht beim Kalzinieren bei Temperaturen über etwa 350°C. in gamma-Aluminioxid über, das eine spezifische Oberfläche von 150 bis 350m²/g, bezogen auf Al₂O₃, und ein Porenvolumen von 0,3 bis etwa 1,0 20 cm³/g, bezogen auf Al₂O₃, besitzt. Die Poren des Aluminiumoxids haben vorzugsweise Durchmesser von 3 bis 59 nm, durch die das Aluminiumoxid befähigt ist, große Moleküle aufzunehmen und zu den Zeolithkristallen transportieren.

25 Die kalzinierten Formlinge werden mit einer Lösung, die Verbindung des Metalls oder der Metalle der 8. Nebengruppe des PSE, insbesondere des Platins, enthält, imprägniert. Hierfür eignen sich besonders H₂[PtCl₆] und H₂[PdCl₄]. Aber auch andere geeignete Verbindungen, die die Edelmetalle in anionischer Form enthalten, können verwendet werden. Die Verbindungen der Edelmetalle

werden vorteilhafterweise in bevorzugter Ausführung in wässriger Lösung verwendet. Vorteilhafterweise wird die Konzentration der Edelmetalle in der Lösung so eingestellt, dass ihre im Katalysator gewünschte Endkonzentration nach Aufnahme der Lösung gemäß einfacher Porenfüllung der Formlinge mit 5 der Lösung eingestellt wird.

Nach der Tränkung der Formlinge mit der Lösung der edelmetallhaltigen Verbindungen werden die Formlinge bevorzugt in einer Vorrichtung getrocknet, um Wasser zu entfernen. Anschließend werden die Formlinge geäugt, in einem trockenen Luftstrom unter Abführung der frei werdenden flüchtigen Verbindungen im Abgas. Gegebenenfalls sind entstehende nitrose Gase zu vernichten.
10

Die Edelmetalle liegen danach in feiner Verteilung als Metallocy-, insbesondere 15 Platinoyverbindungen, vor, während die Zeolithkristalle selbst keine Hydriermetallkomponente enthalten. Der Katalysator wird vor der Inbetriebnahme im Wasserstoff enthaltendem Gasstrom reduziert, insbesondere auf Temperaturen von 100 bis 480°C erhitzt, um das Edelmetall in fein verteilter metallischer Form auf dem Aluminiumoxid abzuscheiden. Die Metallagglomerate liegen vorteilhafterweise und in bevorzugter Ausführung der Erfindung danach in einer solchen Form vor, dass mindestens 30% und höchstens etwa 70% aller Metallatome zur Adsorption eines CO-Moleküls befähigt sind.
20

Die Metallkomponenten fungieren als hydrierwirksame Anteile des Katalysators, die in der Lage sind, die langkettigen Paraffine zu Carboniumonen zu aktivieren. Letztere reagieren an den aziden Zentren im Katalysator unter Verlagerung von CH₃-Gruppen an den langen Ketten. Aus den zeolithischen Porenöffnungen treten nach der Umwandlung in erster Linie in 2-, 3-, 4- und/oder 5-

Beta-Zeolith ist ein kommerziell verfügbares Produkt. Er wird bevorzugt als kristallines Alumosilikat-Pulver in einer Zusammensetzung $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}]$ mit $n < 7$ erfindungsgemäß eingesetzt. Anstelle des Aluminiums können auch Bor oder Gallium isomorph in die räumliche Silikatstruktur eintreten. Infolge

5 seines hohen Gehalts an SiO_2 kann man ihn auch saurem Millieu aussetzen, ohne dass er seine kristalline Struktur verliert, wobei ein Teil der Aluminium-tetraeder aus dem kristallinen Gitter entfernt werden können. Der Beta Zeolith wird vorzugsweise als feines Pulver mit einer Teilchengröße von insbesondere 0,5 bis etwa 200 μm , gemessen durch Laser-Partikelgrößenanalysator, eingesetzt.

10 Der Zeolith verfügt über Poren mit Durchmessern von etwa 0,5 bis 0,8 nm. Die strukturellen 12-Ring-Öffnungen haben eine Weite von 0,55 nm in [001]-Richtung und einer Weite von 0,64 beziehungsweise 0,76 nm in [100]-Richtung des Kristallgitters. Infolge dieser Ausdehnung der Öffnungen sind die langen, normalkettigen Paraffine offensichtlich in der Lage, wenigstens zum

15 Teil in die innere Struktur des Zeoliths mit seinen aziden Zentren einzutreten.

Damit der Katalysator zur Isomerisierung besonders befähigt wird, können auch nach der Synthese noch vorhandene Alkalikationen möglichst quantitativ durch Protonen ausgetauscht werden. Der Austausch der Alkalikationen durch

20 Protonen wird nach an sich bekannten Verfahren durchgeführt, zum Beispiel durch Austausch mit wasserlöslichen Ammoniumsalzen und anschließender Kalzination bei 500°C. Die Einführung von Protonen kann auch direkt mit verdünnten Säuren ausgeführt werden. Nach dem Kalzinieren liegen die Zeolithe in der für Karboniumsreaktionen aktiven Brönstedt- bzw. beziehungsweise

25 Lewis-Säuren-Form (azide Zentren) vor.

Bei der Herstellung des Katalysators wird der Zeolith in bevorzugter Ausführung insbesondere als Pulver mit einem γ -Aluminiumoxid A100H, das gleichzeitig als Binder für den Zeolith und als Träger für eine Hydriermetallkompo-

nente dient, beziehungsweise enthält diese in wesentlichen Anteilen. Beide Pulver werden miteinander vereinigt, und gleichzeitig oder danach werden verdünnte Säure, zum Beispiel Mineralsäure vorzugsweise Salpetersäure, oder organische Säure, wie Ameisen- oder Essigsäure, als Peötisationsmittel und soviel

5 Wasser zugegeben, dass bei der intensiven Bearbeitung der Masse durch Kneten eine formungsfähige, plastifizierte Masse entsteht. Zur Steigerung der Plastizität werden in bevorzugter Ausführung Plastifiziermittel, insbesondere organische Hilfsstoffe, z.B. wasserlöslicher Celluloseether, in geringen Mengen bis etwa 5 Masse-%, bezogen auf die Pulversubstanzen, zugesetzt. Diese Masse

10 wird zum Beispiel mittels einer Schneckenstrangpresse durch Düsen extrudiert, durch die Formlinge in Strangform mit einem wahlweisen Durchmesser und Profil entstehen. Die Extrudate werden anschließend bei Temperaturen von 80°C bis 200°C, insbesondere 100°C bis 200°C, getrocknet, gegebenenfalls noch auf eine bestimmte Länge gebrochen, und in einem weiteren Schritt thermisch

15 bei Temperaturen von etwa 400°C bis 600°C behandelt, insbesondere kalziniert, so dass alle oder im Wesentlichen alle organischen Anteile, Wasser und gegebenenfalls vorhandene Nitrat- und Ammoniummionen aus den Formlingen entweichen.

20 Der Aluminiumoxidvorläufer geht beim Kalzinieren bei Temperaturen über etwa 350°C. in gamma-Aluminioxid über, das eine spezifische Oberfläche von 150 bis 350m²/g, bezogen auf Al₂O₃, und ein Porenvolumen von 0,3 bis etwa 1,0 cm³/g, bezogen auf Al₂O₃, besitzt. Die Poren des Aluminiumoxids haben vorzugsweise Durchmesser von 3 bis 59 nm, durch die das Aluminiumoxid befähigt ist, große Moleküle aufzunehmen und zu den Zeolithkristallen transportieren.

Die kalzinierten Formlinge werden mit einer Lösung, die Verbindung des Metalls oder der Metalle der 8. Nebengruppe des PSE, insbesondere des Platins,

enthält, imprägniert. Hierfür eignen sich besonders $H_2[PtCl_6]$ und $H_2[PdCl_4]$. Aber auch andere geeignete Verbindungen, die die Edelmetalle in anionischer Form enthalten, können verwendet werden. Die Verbindung der Edelmetalle werden vorteilhafterweise in bevorzugter Ausführung in wässriger Lösung

5 verwendet. Vorteilhafterweise wird die Konzentration der Edelmetalle in der Lösung so eingestellt, dass ihre im Katalysator gewünschte Endkonzentration nach Aufnahme der Lösung gemäß einfacher Porenfüllung der Formlinge mit der Lösung eingestellt wird.

10 Nach der Tränkung der Formlinge mit der Lösung der edelmetallhaltigen Verbindungen werden die Formlinge bevorzugt in einer Vorrichtung getrocknet, um Wasser zu entfernen. Anschließend werden die Formlinge geäugt, in einem trockenen Luftstrom unter Abführung der frei werdenden flüchtigen Verbindungen im Abgas. Gegebenenfalls sind entstehende nitrose Gase zu vernichten.

15

Die Edelmetalle liegen danach in feiner Verteilung als Metallocy-, insbesondere Platinoyverbindungen, vor, während die Zeolithkristalle selbst keine Hydriermetallkomponente enthalten. Der Katalysator wird vor der Inbetriebnahme im

20 Wasserstoff enthaltendem Gasstrom reduziert, insbesondere auf Temperaturen von 100 bis 480°C erhitzt, um das Edelmetall in fein verteilter metallischer Form auf dem Aluminiumoxid abzuscheiden. Die Metallagglomerate liegen vorteilhafterweise und in bevorzugter Ausführung der Erfahrung danach in einer solchen Form vor, dass mindestens 30% und höchstens etwa 70% aller Metallaatome zur Adsorption eines CO-Moleküls befähigt sind.

25

Die Metallkomponenten fungieren als hydrierwirksame Anteile des Katalysators, die in der Lage sind, die langkettigen Paraffine zu Carboniumonen zu aktivieren. Letztere reagieren an den aziden Zentren im Katalysator unter Verla-

gerung von CH₃-Gruppen an den langen Ketten. Aus den zeolithischen Porenöffnungen treten nach der Umwandlung in erster Linie in 2-, 3-, 4- und/oder 5-Stellung an der C-Kette einfach methylgruppenverzweigte Paraffine aus. Der Katalysator kann zum Beispiel in Form von Extrudaten, Zylindern, Granulaten,

5 Kugeln, Tabletten oder Pulver verwendet werden.

Bevorzugt kann der Katalysator in Anwesenheit von Wasserstoff bei einem H₂-Partialdruck von 5 bis 180 bar eingesetzt werden.

10 Weiter bevorzugt kann der Katalysator bei einem H₂: feed-Verhältnis von 100:1 bis 2000:1 Nm³/m³ feed eingesetzt werden.

Weiter bevorzugt kann der Katalysator bei einer Belastung von 0,1 bis 1 Volumen feed/Volumen Katalysator und Stunde eingesetzt werden.

15 Weiter bevorzugt kann der Katalysator bei einer Temperatur von 200° bis 270° eingesetzt werden.

Der Katalysator kann weiter in Form kleiner Teilchen suspendiert im feed bei 20 Temperaturen von bevorzugt 200°C bis 270°C und erhöhtem Druck in Gegenwart von Wasserstoff eingesetzt werden, um Fischer-Tropsch-Paraffin zu mikrokristallinem Wachs umzuwandeln. Gegebenenfalls auftretende leichte Anteile können mittels Wasserdampfdestillation (Strippen) abgetrieben werden.

25 Vorteilhaftweise ist der Katalysator als Festbett in einen Reaktor eingebaut, durch den man das feed zusammen mit Wasserstoff unter Temperaturen von bevorzugt 200°C bis 270°C langsam strömen lässt. Der Katalysator kann in einer kontinuierlich, semi-kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahrensweise eingesetzt werden.

Der Katalysator wird anhand des folgenden Beispiels näher erläutert.

Beispiel

5

Herstellung eines Katalysators

300g kommerziell verfügbarer Zeolith beta mit einem $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -

Molverhältnis von 23,3 in der metallkationenfreien Form (Alkaligehalt weniger

10 als 0,05 Masse-% bezogen auf bei 800°C kalzinierten Zeolith) als Pulver mit ei-
ner Teilchengröße von 0,5 bis etwa 50 μm , 62,8g kommerziell verfügbares Alu-
miniumoxidhyroxid als feines Pulver und 8,4 g wasserlöslicher Celluloseether
werden intensiv miteinander vermischt. Dann werden 30ml verdünnte Salpe-
tersäure mit 128 g $\text{HNO}_3/1$ sowie 350 ml entionisiertes Wasser zugegeben und
15 eine Stunde intensiv verknetet. Es entsteht eine formungsfähige, knetbare Mas-
se. Diese so erhaltene Masse wird mittels einer Schneckenstrangpresse durch
Düsen mit zylindrischen Öffnungen von 1,5 mm Durchmesser gedrückt, so dass
strangförmige Extrudate entstehen. Diese werden für sechs Stunden im Trok-
kenschrank bei 120°C getrocknet. Die Formlinge werden auf einer Länge von 3-
20 5 mm gebrochen und bei 550°C auf einem Blech in dünner Schicht in einem
elektrischen Muffelofen mit schwachem Luftdurchgang drei Stunden kalziniert.
Es werden feste Formlinge erhalten mit einer Schüttdichte von 400g/l.

Von den Formlingen wird die aufnehmbare Menge Wasser bei Raumtempera-

25 tur ermittelt, die dem Porenvolumen entspricht (= 110% bezogen auf die Kata-
lysatormasse). Eine Lösung von 1,636g H_2PcCl_6 in 242 ml Wasser wird auf 220 g
der Formlinge unter Bewegung aufgesprüht. Nach einer Einwirkungszeit von
10 Minuten werden die Formlinge unter Bewegung angetrocknet, bis die
Hauptmenge an Flüssigkeit verdampft ist und die einzelnen Formlinge nicht

mehr aneinander kleben. Danach werden die imprägnierten Formlinge bei 120°C in einem Trockenschrank in Luft getrocknet. Die getrockneten Formlinge werden in einem Senkrechtofen mit 100°C/h auf 450°C im Strom von trockener Luft aufgeheizt und bei 450°C eine Stunde gehalten.

5

Anschließend werden die Formlinge im Ofen auf Umgebungstemperatur abgekühlt, der Luftstrom durch reinen Stickstoff ersetzt, bis der Sauerstoffgehalt im ausströmenden Gas unter 0,5 Vol.-% beträgt und dann von Stickstoff auf Wasserstoff umgeschaltet. Der Ofen wird wieder mit 100°C/h auf 450°C aufgeheizt, 10 und der Katalysator wird drei Stunden bei dieser Temperatur im durchströmenden Wasserstoff behandelt, das heißt reduziert. Danach lässt man den Katalysator im Stickstoffstrom abkühlen und kann ihn ausbauen. Der erhaltene erfindungsgemäße Katalysator A ist an der Luft stabil. Der Platingehalt beträgt 0,8 Masse-%, bezogen auf die bei 800° geglühte Kombination aller Komponenten.

15

Katalytischer Test

Der oben hergestellte Katalysator A wurde auf eine Korngröße von 160 bis 315 20 µm zerkleinert und 4g dieses zerkleinerten Katalysator in 180 g eines Fischer-Tropsch-Praffins ("feed") bei einer Temperatur von 120°C eingerührt. Das Gemenge wurde in einen Autoklaven eingefüllt. Nach Abschließen des Autoklaven wurde ein Wasserstoffdruck von 50 bar aufgedrückt und unter Rühren wurde das Gemenge auf 250°C aufgeheizt und sieben Stunden unter Rühren 25 weiter behandelt. Danach wurde der Autoklav wieder abgekühlt auf 120°C, und das Produkt wurde dem Autoklaven entnommen, der Katalysator abgetrennt und untersucht. Die Produktkenndaten wurde mit denen des feeds verglichen (siehe Tabelle).

Tabelle: Kenndaten des feeds und des Hydroisomersats

	feed	Hydroisomerisat
	<u>C-Zahl (>90%)</u>	<u>30 bis 100</u>
5	Erstarrungspunkt	86,5
	in °C	
	Schmelzenthalpie	>200
	<u>ΔH</u>	125
10	Penetration bei	42
	<u>25°C</u>	
	Viskosität bei	15,4
	<u>120°C in cSt</u>	
	Isomerenanteil	47
15	<u>in Masse-%</u>	
	<u><C 22 in Gew%</u>	2-3

Das Hydroisomerisat zeigt deutlich vom Ausgangsstoff unterschiedliche Eigenschaften, die einem mikrokristallinen Wachs entsprechen. Der Anteil der I-Paraffine ist gegenüber dem feed erheblich erhöht.

Vorzugsweise wird die katalytische Hydroisomerisierung der FT-Paraffine kontinuierlich in einem Durchflussreaktor mit einem fest angeordneten Katalysator, insbesondere in Form von Extrudaten, Kugeln oder Tabletten durchgeführt, wobei der Reaktor, wenn er, wie bevorzugt, senkrecht ausgerichtet ist sowohl von oben nach unten als auch von unten nach oben durchströmt werden kann. Das Verfahren kann aber auch diskontinuierlich oder semi-kontinuierlich in z.B. einem Rührautoklaven in einem Batch-Verfahren durchgeführt werden, wobei der Katalysator in einem durchlässigen Netz enthalten ist oder fein ver-

teilt als Granulat oder Pulver im FT-Paraffin eingesetzt ist. Die Prozess-Parameter des kontinuierlich sowie des diskontinuierlichen Verfahrens sind gleich.

5 Die erfindungsgemäß erhaltenen festen mikrokristallinen Paraffine haben folgende Eigenschaften:

Verglichen mit den eingesetzten FT-Paraffinen haben sie etwas niedrigere Erstarrungspunkte und enthalten neben n-Alkanen einen hohen, insbesondere höheren Gewichtsanteil an iso- im Vergleich zu bzw. als an n-Alkanen. Der Anteil an n- bzw. iso-Alkanen wird durch die Gaschromatografie bestimmt. Der durch die Hydroisomerisierung erreichte erhöhte Isomerisierungsgrad findet seinen Ausdruck in erhöhten Penetrationswerten, einem verringerten Kristallisationsgrad und einer abgesenkten Schmelzenthalpie. Die Produkte waren fest, 15 weiß, pak und von klebriger Konsistenz. Die Festigkeit war jedenfalls bei Umgebungstemperatur (20°C) gegeben.

Der Kristallisationsgrad wird durch eine Röntgenbeugungsanalyse festgestellt. Er bezeichnet den kristallinen Anteil im erhaltenen Produkt im Verhältnis zu 20 dem amorphen Anteil. Die amorphen Anteile führen zu einer anderen Beugung der Röntgenstrahlen als die kristallinen Anteile. Die Nadelpenetration bei 25 °C bei den erfindungsgemäßen Produkten ist im Bereich von 20 bis 100, gemessen nach DIN 51579.

25 Der kristalline Anteil ist insbesondere wie folgt verringert: Während beim Einsatzgut ein kristalliner Anteil in einer Bandbreite von 60 bis 75 % auftritt, ist beim Hydroisomerisat ein solcher von 30 bis 45 % zu beobachten. Insbesondere im Bereich von 35 bis 40%. Dieser kristalline Anteil liegt danach in der Mitte zwischendem der mikrokristallinen Paraffine auf Erdölbasis und dem des Aus-

gangsprodukts, der FT-Paraffine. der kristalline Anteil dieser synthetischen Mikroparaffine schließt entsprechend auch eine Lücke in den anwendungstechnischen Eigenschaften derartiger Produkte. Denn die physikalischen und stofflichen Eigenschaften solcher Produkte sind in der Regel Ausdruck der Kristallinität.

5

Die kristallinen Anteile und die amorphen Anteile werden durch die genannten Röntgenbeugungsanalyse jeweils in MA.-% angegeben.

10 Die durch katalytische Hydroisomerisierung hergestellten mikrokristallinen Paraffine können auch mit einem Lösungsmittel entölt werden. Hiermit ist jedoch nicht ausgesagt, dass die beschriebenen Hydroisomerisierungsprodukte einen Gehalt an öligen Komponenten im herkömmlichen Sinne aufweisen. Es werden jedenfalls aber kurzkettige n- bzw. iso-Alkane entfernt. Bei Verwen-

15 dung eines Lösungsmittelgemischs von Dichloräthan: Toluol von 95 : 5 Volumenteilen und einem Produkt-Lösemittelverhältnis von 1 : 3,6 Teilen bei 22 ° C wird ein entöltes mikrokristallines Paraffin in einer Ausbeute von 80 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Hydroisomerisat, erhalten. Es hat folgende Eigenschaften:

20

- Nadelpenetration: von 1×10^{-1} bis 7×10^{-1} , insbesondere 3×10^{-1} bis 6×10^{-1} mm, bestimmt nach DIN 51579,
- MBK-lösliches: 1,0 bis 2 Gew.-% insbesondere 1,2 bis 1,6 Gew.-%, bestimmt nach MIBK nach modifizierter ASTM D 721/87
- Erstarrungspunkt: ca. 60 bis ca. 95°C, insbesondere 70 bis 85 °C, bestimmt nach DIN ISO 2207.

25

Durch die Entfernung der kurzkettigen Anteile wurde also aus dem mittelharten Produkt ein sehr hartes Produkt, wenn man es mit den Typen auf Erdölbasis vergleicht. Dann ist das entölte Hydroisomerisat mit den härtesten Typen

auf Erdölbasis vergleichbar.

Aufgrund seiner Eigenschaften kann das erfindungsgemäß hergestellte mikrokristalline Hydroisomerisat sowie das entsprechende entölte mikrokristalline

5 Hydroisomerisat wie ein Mikrowachs verwendet werden (siehe Einleitung).
Insbesondere kann das erhaltene Hydroisomerisat auch oxidiert werden. Es
werden oxidierte Produkte erhalten, die nach Schmelzbereich und Oxidations-
grad unterschiedlich sein können und vor allem als Basisprodukte für Korrosi-
onsschutzmittel und als Hohlraum- und Unterbodenschutzmittel für Kraftfahr-
10 zeuge eingesetzt werden. Sie werden darüber hinaus in Emulsionen als Pflege-
und Trennmittel und als Additiv für Druck- und Kohlepapierfarbmassen ver-
wendet.

Die Säure- und Estergruppen, die statistisch über Kohlenwasserstoffketten ver-
15 teilt sind, können mit anorganischen oder organischen Basen zu in Wasser dis-
pergierfähigen Formulierungen umgesetzt werden (Emulgierwachse) und füh-
ren zu Produkten mit sehr guter Metallhaftung.

Weitere Anwendungsgebiete sind die Herstellung von Imprägnierungs-, Be-
20 schichtungs- und Kaschierwachsen für die Verpackungs- und Textilindustrie
Heißsiegel- und Schmelzklebstoffen als Blendkomponente in Kerzen und ande-
ren Wachswaren in Wachsmischungen für Malkreiden, Fußboden- und Auto-
pflegemitteln sowie für die Dentaltechnik und die Pyrochemie.

25 Sie sind ferner Bestandteil von Lichtschutzwachsen für die Reifenindustrie elek-
trischen Isoliermaterialien Gerüst- und Modellwachsen für die Feingussindu-
strie sowie Wachsformulierung für die Sprengstoff-, Munition- und Treibsatz-
technik.

Weiterhin eignen sich derartige Produkte als Trennmittel bei der Verpressung von Holz-, Span- und Faserplatten bei der Herstellung von Keramikteilen und aufgrund ihres Retentionsvermögens zur Herstellung lösemittelhaltiger Pflegemittel, Schleif- und Polierpasten sowie als Mattierungsmittel für Lacke.

5

Weiterhin können diese Produkte zur Rezeptierung von Klebwachsen, Käsewachsen, kosmetischen Präparaten, Kaugummigrundlagen, Guss- und Kabelmassen, sprühfähigen Schädlingsbekämpfungsmitteln, Vaselinien, künstlichen 10 Kaminscheiten, Gleitmitteln und Schmelzklebstoffen eingesetzt werden.

Die synthetischen Mikrowachse sind lebensmittelecht. Die Prüfung erfolgt nach FDA, § 175. 250.

15 Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen im Einzelnen erläutert.

Beispiel 1:

Ein FT-Paraffin mit einem Erstarrungspunkt bei 97 ° C wurde im Durchflussreaktor mit Wasserstoff bei einem Druck von 5 MPa (50 bar), einer Temperatur von 270 ° C und einem v/vh-Verhältnis von 0,3 katalytisch isomerisiert. Die 20 eingetretene Hydroisomerisierung wird durch Kennzahlen in Tabelle 1 belegt.

Der Katalysator hat aufgewiesen 0,8 MA-% Platin auf β -Zeolith und ein SiO_2 , 25 zu Al_2O_3 , Mol-Verhältnis von 23 : 1 und einem Aluminiumoxid mit großer Oberfläche. Der Katalysator lag in acider Form vor. Er enthielt weniger als 0,02 % Alkali-Oxid bezogen auf die Trockensubstanz.

Das erhaltene Hydroisomerisat war fest, weiß-opak, geruchlos, leicht klebrig

und unterschied sich damit deutlich von dem spröd-harten Einsatzprodukt. Der Iso-Alkan-Anteil war um ca. das 5-fache erhöht, was durch den erhöhten Penetrationswert, den verringerten kristallinen Anteil und die abgesenkten Schmelzenthalpie belegt wird. Das so hergestellte synthetische, mikrokristalline

5 Paraffin ist entsprechend seinen Kennwerten zwischen einem plastischen und einem hartem Mikrowachs auf Erdölbasis einzuordnen. Mit dem Hydroisomerisat wurde somit ein Paraffin mit ausgeprägter mikrokristalliner Struktur erhalten, dessen C-Kettenlängenverteilung anhand der Kohlenstoffatome mit 23 bis 91 in etwa der des Einsatzproduktes mit 27 bis 95, damit geringfügig verschoben zu kleineren Kettenlängen hin, entspricht. Die Kettenlänge wurden durch

10 Gaschromatografie bestimmt. eine entsprechende Gaschromatografie ist als Figur 1 beigefügt.

Beispiel 2:

15 Ein FT-Paraffin mit einem Erstarrungspunkt bei 71,5 ° C wurde im Autoklaven unter einem Wasserstoffdruck von 5 MPa (50 bar) und einer Temperatur von 250 ° C katalytisch isomerisiert. Die eingetretene strukturelle Umwandlung wird durch die Kennzahlen in der Tabelle belegt.

20 Es wurde der gleiche Katalysator wie in Beispiel 1 eingesetzt.

Das erhaltene Hydroisomerisat war fest, weiß-opak und geruchlos sowie pastös und leicht klebrig. Der iso-Alkan-Anteil war um das ca. 5-fache erhöht. Der

25 hohe Isomerisierungsgrad findet seinen Ausdruck in dem deutlich erhöhten Penetrationswert, dem verringerten kristallinen Anteil und der abgesenkten Schmelzenthalpie. Das so erhaltene mikrokristalline Paraffin hat eine ähnliche allerdings etwas verkleinerte C-Kettenlänge wie das FT-Paraffin, was anhand der Kohlenstoffatome deutlich wird: 23 bis 42 beim Hydroisomerisat und 25 bis

48 beim FT-Paraffin. Das so hergestellte synthetische mikrokristalline Paraffin ist entsprechend seinen Kennwerten einem auf Erdölbasis gewonnenen weichplastischen mikrokristallinen Paraffin vergleichbar.

5 Die Beispiele 1 und 2 zeigen, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren die FT-Paraffine, die überwiegend aus n-Alkane bestehen und eine feinkristalline Struktur sowie eine spröd-harte Konsistenz aufweisen, in nicht fließende, pastöse oder feste Paraffine umgewandelt wurden, die niedrigere Schmelztemperaturen als die Einsatzprodukte aufweisen. Diese Paraffine zeichnen sich
10 durch einen hohen Gehalt an verzweigten Alkanen aus und weisen infolgedessen eine mikrokristalline Struktur mit deutlich verringertem Kristallisationsgrad (gegenüber dem Ausgangsprodukt) sowie eine plastische bis leicht klebrige Konsistenz auf. Bei den verzweigten Alkanen handelt es sich überwiegend um Methyl-Alkane, wobei die Methyl-Gruppen vorzugsweise in der 2-, 3-, 4-
15 oder 5-Position auftritt. Im geringen Maße wurden auch mehrfach Methylverzweigte Alkane gebildet.

Die Ergebnisse der Beispiele 1 und 2, verglichen auch mit dem Einsatzprodukt sind in der beigefügten Tabelle 1 zusammengestellt.

20

Ein Beispiel 2 entsprechendes Gaschromatogramm ist in Figur 2 dargestellt.

Beispiel 3:

25 Das Einsatzprodukt von Beispiel 2 wurde dann, bei wieder gleichem Katalysator, in einem Durchflussreaktor isomerisiert und es wurde ein Hydroisomerisat mit etwas abweichenden, jedoch vergleichbaren Kennwerten (vgl. auch hierzu Tabelle 1) wie im Autoklaven-Versuch (Beispiel 2) erhalten, bei einer deutliche abgesenkten Prozesstemperatur von 220°C. Ein Reaktorversuch ist einer groß-

technischen Durchführung der Hydroisomerisierung deutlich näher als ein Autoklaven-Versuch. Die somit nachgewiesene mögliche Herabsetzung der Prozesstemperatur im Vergleich zu dem Autoklaven-Versuch lässt gleiches auch im Falle des Beispiels 1, jedenfalls aber bei großtechnischer Durchführung erwarten.

5

10

Die Herabsetzung der Prozesstemperatur ist auch mit dem wesentlichen Vorteil verbunden, dass die an sich bei einer solchen Hydroisomerisierung konkurrierend ablaufende crack-Reaktion entscheidend zurückgedrängt wird (siehe Figuren 1 bis 3).

Ein dem Beispiel 3 entsprechendes Gaskomatrogramm ist als Figur 3 beigefügt.

15 Im Unterschied zu den aus Erdöl gewonnenen mikrokristallinen Paraffinen enthalten die durch die erfindungsgemäße Hydroisomerisierung hergestellten vollsynthetischen mikrokristallinen Paraffine keine stark verzweigten iso-Alkane, keine zyklischen Kohlenwasserstoffen (Naphthene) und insbesondere keine Aromaten sowie Schwefel-Verbindungen. Sie entsprechen damit höchsten Reinheitsanforderungen für mikrokristalline Paraffine und sind damit hervorragend prädestiniert für den Einsatz in der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie sowie zur Verpackung und Konservierung in der Lebensmittelindustrie.

20

Tabelle 1: Kennwerte von Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten

	Einheit	Meßmethode	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
			FT-Paraffin (H8)	Hydroisomerat (HDI-8)	FT-Paraffin (FT 70)
Erstarrungspunkt	°C	DIN ISO 2207	97,0	86,5	71,5
Penetration N bei 25 °C	0,1 mm	DIN 51579	2	42	13
Schmelzenthalpie	J/g	ASTM D4419	221	127	195
kristalline Anteile	MA,-%	Röntgenbeugungsanalyse	70,7	43,5	62,4
iso-Alkane	%	Gaschromatografie	12	47	9
MIBK-lösliches	MA,-%	ASTM D721-87 (modifiziert)	0,66	14,6	0,4
Viskosität (100°C)	cSt		12	15,4 (120°C)	6,5
					5,1

ANSPRÜCHE

1. Mikrokristallines Paraffin als Festprodukt, herstellbar durch katalytische Hydroisomerisierung bei Temperaturen oberhalb von 200 °C aus FT-Paraffinen mit C-Kettenlängenverteilung im Bereich von 20 bis 105.
5
2. Mikrokristallines Paraffin nach Anspruch 1 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass es bei 25 °C nicht flüssig ist, sondern zumindest pastös bis fest mit einer Nadelpenetration von weniger als 100×10^{-1} mm, gemessen nach DIN 51579.
10
3. Mikrokristallines Paraffin nach Anspruch 1 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass es frei von aromatischen und heterozyklischen Verbindungen ist.
15
4. Mikrokristallines Paraffin nach Anspruch 1 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass es frei von Napfthenen ist.
- 20 5. Mikrokristallines Paraffin nach den Ansprüchen 1 bis 4, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil der iso-Alkane größer als der der n-Alkane ist.
- 25 6. Mikrokristallines Paraffin nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch Anwendungseigenschaften, die, wenn auch vergleichbar den mikrokristallinen Paraffinen auf Erdölbasis, zwischen diesen und den Eigenschaften der bei der Herstellung eingesetzten FT-Paraffine angesiedelt sind.

7. Verfahren zur Herstellung eines mikrokristallinen Paraffins, insbesondere eines mikrokristallinen Paraffins nach einem der Ansprüche 1 bis 4, durch katalytische Hydroisomerisierung durch
 - 5 A. Einsatz von FT-Paraffinen als Ausgangsmaterial mit Kohlenstoff-Atomen im Bereich von 20 bis 105 und
 - B. Verwendung eines Katalysators
 - 10 C. Anwendung einer Prozess-Temperatur von mehr als 200 ° C und
 - D. Einwirkung von Druck in Gegenwart von Wasserstoff.
8. Verfahren nach Anspruch 7 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Katalysators auf der Basis eines Zeolithen vorzugsweise β -Zeolithen, mit einer Porengröße zwischen 0,50 und 0,80 nm, als Trägermaterial und eines Metalls der 8. Nebengruppe als aktive Komponente.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass bei erhöhtem Druck und erhöher Temperatur gearbeitet wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch eine Prozess-Temperatur von 200 bis 270 25 ° C.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck 2 bis 20 MPa beträgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck 3 bis 8 MPa beträgt.
- 5 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch eine Prozesstemperatur von 230 bis 270 ° C.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch ein Feed-Verhältnis von Wasserstoff zu 10 FT-Paraffin von 100 : 1 bis 2.000 : 1 Nm³ pro m³.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch ein Feed-Verhältnis von Wasserstoff zu FT-Paraffin von 250 : 1 bis 600 : 1 Nm³ pro m³.
- 15 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 15 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass mit einer Belastung von 0,1 bis 2,0 v/vh, bevorzugt 0,2 bis 0,8 v/vh gearbeitet wird.
- 20 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 16, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Porengröße zwischen 0,55 bis 0,76 nm aufweist.
- 25 18. Verfahren nach einem der Ansprüche bis 17, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Hydriermetallkomponente der VIII. Nebengruppe des Periodensystems aufweist.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche bis 18, oder insbesondere da-

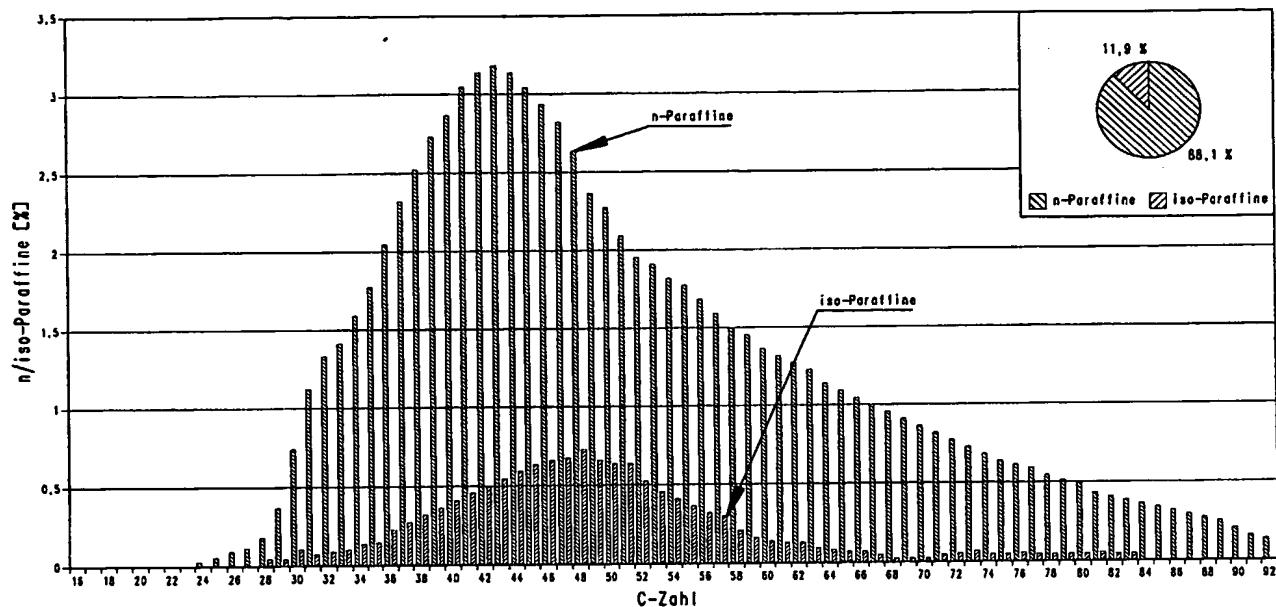
nach, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Hydriermetall Platin aufweist.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 19, oder insbesondere
5 danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Platinanteil des Katalysators 0,1 bis 2,0 MA.-% bevorzugt 0,4 bis 1,0 MA.-% beträgt, bezogen auf den bei 800 ° C geglühten Katalysator.
- 10 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 20, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass das FT-Paraffin in einem Erstarrungspunkt-Bereich von 70 bis 105 ° C, bevorzugt mit Erstarrungspunkten von 70, 80, 95 oder 105 ° C eingesetzt wird.
- 15 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 21 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der mikrokristallinen Paraffine aus den FT-Paraffinen in einem einzigen Verfahrensschritt, gegebenenfalls zusätzlich mit einer Entfernung der kurzketigen Anteile, hergestellt wird.
- 20 23. Verwendung der mikrokristallinen Paraffine nach den Ansprüchen 1 bis 6 sowie / oder der Verfahrensansprüchen 7 bis 21 hergestellten mikrokristallinen Paraffine im pharmazeutischen oder kosmetischen Bereich oder in der Lebensmittel-Industrie.
- 25 24. Verwendung der mikrokristallinen Paraffine nach den Ansprüchen 1 bis 6, sowie / oder der nach den Verfahrensansprüchen 6 bis 20 hergestellten mikrokristallinen Paraffine im pharmazeutischen oder kosmetischen Bereich oder in der Lebensmittel-Industrie.

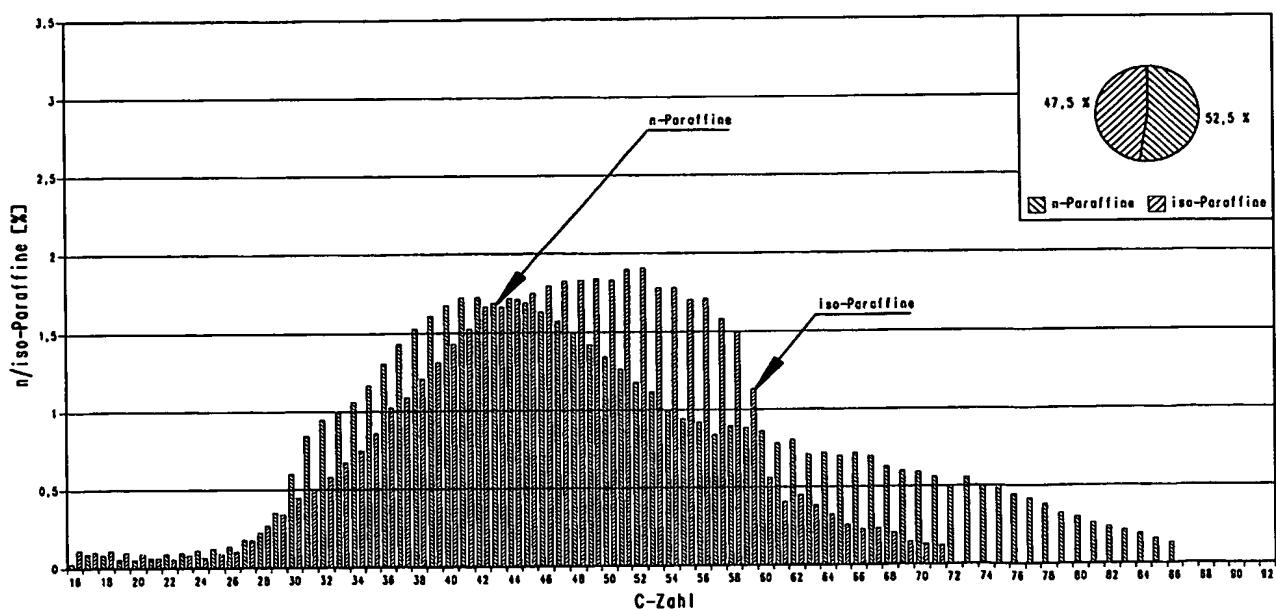
1/3

Fig. 1

H 8



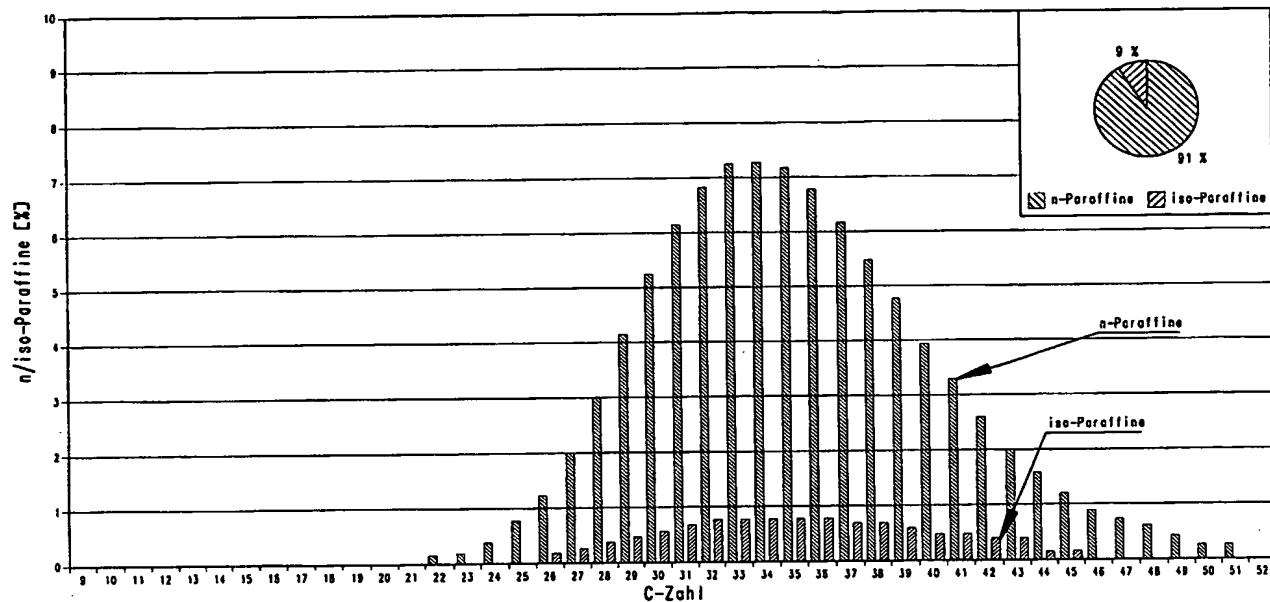
HDI 8



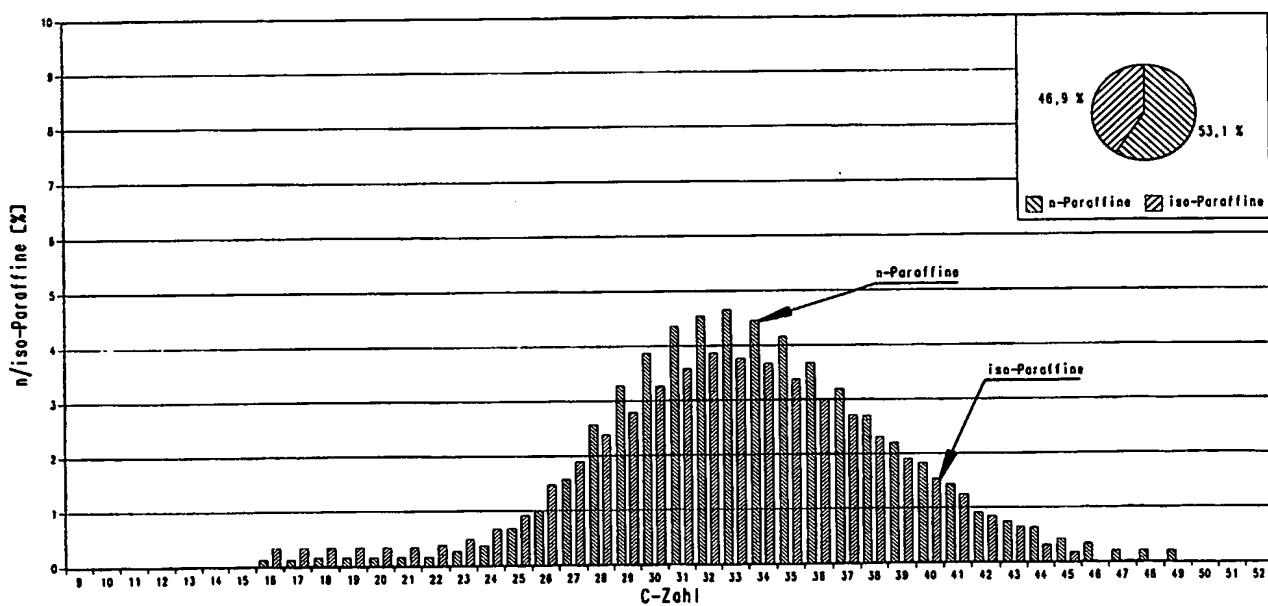
2/3

Fig: 2

FT 70



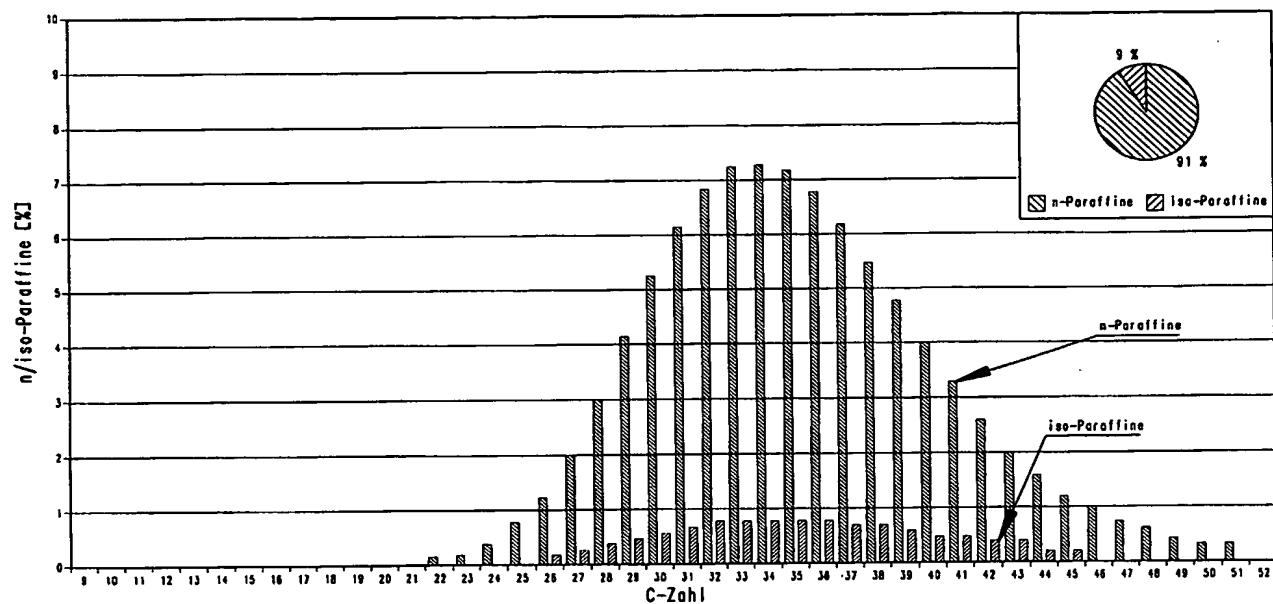
HDI 70-A



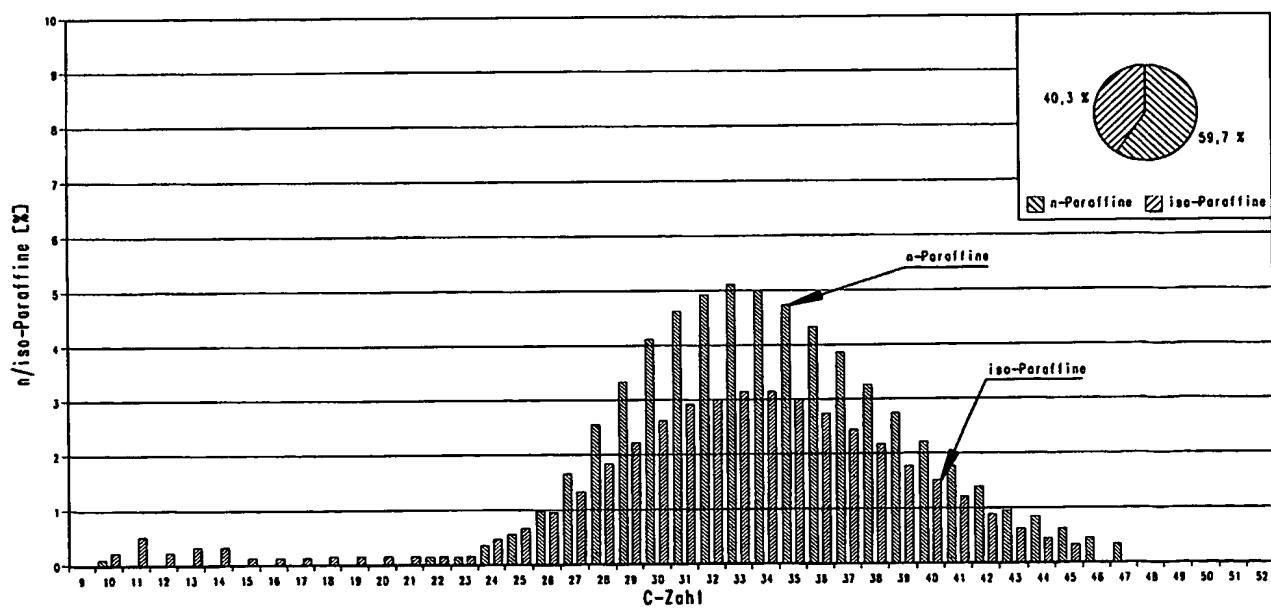
3/3

Fig. 3

FT 70



HDI 70-R



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/05236A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10G45/58 C10G73/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, L, X	DE 101 26 516 A (SCHUEMANN SASOL GMBH) 5 December 2002 (2002-12-05) The whole document ---	1-24
X	WO 01 74969 A (EXXONMOBIL RES & ENG CO) 11 October 2001 (2001-10-11) page 2, paragraph 1; claims 1-19; tables 1,2 page 5, paragraph 1 page 6, paragraph 2 page 7, paragraph 2 page 8, paragraph 2 ---	1-24
X	EP 0 435 619 A (MOBIL OIL CORP) 3 July 1991 (1991-07-03) claims 6-19 claims 1-6; tables 3,5 ---	1-7
Y	---	8-24
	-/-	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 2003

Date of mailing of the international search report

11/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gilliquet, J-N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/05236

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 419 220 A (LAPIERRE RENE B ET AL) 6 December 1983 (1983-12-06) page 2, paragraphs 1,2; examples 1-3 -----	8-22
Y	US 5 904 834 A (LEENHOUTS WILLEM PIETER ET AL) 18 May 1999 (1999-05-18) claim 1; examples 1,2 -----	23,24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05236

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 10126516	A 05-12-2002	DE WO	10126516 A1 02096842 A2	05-12-2002 05-12-2002
WO 0174969	A 11-10-2001	AU CA EP NO WO	5386201 A 2403971 A1 1268712 A2 20024807 A 0174969 A2	15-10-2001 11-10-2001 02-01-2003 04-10-2002 11-10-2001
EP 0435619	A 03-07-1991	US AU AU CA EP JP	4995962 A 627969 B2 6856590 A 2032891 A1 0435619 A1 4136092 A	26-02-1991 03-09-1992 04-07-1991 30-06-1991 03-07-1991 11-05-1992
US 4419220	A 06-12-1983	AT AU AU BR CA DE DK EP ES FI GR IN JP JP JP KR MY NO NZ PH PT SG US US ZA	19528 T 562743 B2 1437583 A 8302598 A 1201672 A1 3363258 D1 220183 A ,B, 0095303 A1 8500314 A1 831725 A ,B, 78846 A1 157934 A1 1904856 C 6031335 B 59036194 A 9005095 B1 24387 A 831716 A 204089 A 18304 A 76705 A ,B 77186 G 4501926 A 4518485 A 8303585 A	15-05-1986 18-06-1987 24-11-1983 17-01-1984 11-03-1986 05-06-1986 19-11-1983 30-11-1983 01-01-1985 19-11-1983 02-10-1984 26-07-1986 08-02-1995 27-04-1994 28-02-1984 19-07-1990 31-12-1987 21-11-1983 14-03-1986 29-05-1985 01-06-1983 27-02-1987 26-02-1985 21-05-1985 24-12-1984
US 5904834	A 18-05-1999	AU AU CA DE DE WO EP JP ZA	692322 B2 3844595 A 2203407 A1 69515178 D1 69515178 T2 9612778 A1 0788534 A1 10507485 T 9508983 A	04-06-1998 15-05-1996 02-05-1996 30-03-2000 24-08-2000 02-05-1996 13-08-1997 21-07-1998 21-05-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05236

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C10G45/58 C10G73/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C10G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, L, X	DE 101 26 516 A (SCHUEMANN SASOL GMBH) 5. Dezember 2002 (2002-12-05) The whole document ---	1-24
X	WO 01 74969 A (EXXONMOBIL RES & ENG CO) 11. Oktober 2001 (2001-10-11) Seite 2, Absatz 1; Ansprüche 1-19; Tabellen 1,2 Seite 5, Absatz 1 Seite 6, Absatz 2 Seite 7, Absatz 2 Seite 8, Absatz 2 ---	1-24
X	EP 0 435 619 A (MOBIL OIL CORP) 3. Juli 1991 (1991-07-03) Ansprüche 6-19 Ansprüche 1-6; Tabellen 3,5 ---	1-7
Y		8-24
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

4. November 2003

11/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gilliquet, J-N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/05236

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 419 220 A (LAPIERRE RENE B ET AL) 6. Dezember 1983 (1983-12-06) Seite 2, Absätze 1,2; Beispiele 1-3 ---	8-22
Y	US 5 904 834 A (LEENHOUTS WILLEM PIETER ET AL) 18. Mai 1999 (1999-05-18) Anspruch 1; Beispiele 1,2 -----	23,24

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/05236

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10126516	A	05-12-2002	DE WO	10126516 A1 02096842 A2		05-12-2002 05-12-2002
WO 0174969	A	11-10-2001	AU CA EP NO WO	5386201 A 2403971 A1 1268712 A2 20024807 A 0174969 A2		15-10-2001 11-10-2001 02-01-2003 04-10-2002 11-10-2001
EP 0435619	A	03-07-1991	US AU AU CA EP JP	4995962 A 627969 B2 6856590 A 2032891 A1 0435619 A1 4136092 A		26-02-1991 03-09-1992 04-07-1991 30-06-1991 03-07-1991 11-05-1992
US 4419220	A	06-12-1983	AT AU AU BR CA DE DK EP ES FI GR IN JP JP JP KR MY NO NZ PH PT SG US US ZA	19528 T 562743 B2 1437583 A 8302598 A 1201672 A1 3363258 D1 220183 A ,B, 0095303 A1 8500314 A1 831725 A ,B, 78846 A1 157934 A1 1904856 C 6031335 B 59036194 A 9005095 B1 24387 A 831716 A 204089 A 18304 A 76705 A ,B 77186 G 4501926 A 4518485 A 8303585 A		15-05-1986 18-06-1987 24-11-1983 17-01-1984 11-03-1986 05-06-1986 19-11-1983 30-11-1983 01-01-1985 19-11-1983 02-10-1984 26-07-1986 08-02-1995 27-04-1994 28-02-1984 19-07-1990 31-12-1987 21-11-1983 14-03-1986 29-05-1985 01-06-1983 27-02-1987 26-02-1985 21-05-1985 24-12-1984
US 5904834	A	18-05-1999	AU AU CA DE DE WO EP JP ZA	692322 B2 3844595 A 2203407 A1 69515178 D1 69515178 T2 9612778 A1 0788534 A1 10507485 T 9508983 A		04-06-1998 15-05-1996 02-05-1996 30-03-2000 24-08-2000 02-05-1996 13-08-1997 21-07-1998 21-05-1996